

В.Ф. РАЙКО, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ», г. Харьков

П.В. ШАПОРЕВ, асп., г. Харьков

А.Ю. МАСИКЕВИЧ, канд. техн. наук, ассист., НТУ «ХПИ», г. Харьков

ПЕРЕРАБОТКА ОТВАЛОВ ГАШЕНИЯ ИЗВЕСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ГИДРОКСИДА КАЛЬ- ЦИЯ НА АНТИСЕПТИК – ПРЕПАРАТ ДЛЯ ОБРАБОТКИ КОРНЕ- ПЛОДОВ ПЕРЕД ЗАКЛАДКОЙ НА ХРАНЕНИЕ

У статті викладені методика й результати експериментального дослідження з переробки відходів гашіння вапна у виробництві високодисперсного гідроксиду кальцію з метою одержання антисептика для обробки коренеплодів перед закладкою. Наведено принципову технологічну схему установки для наробітки антисептика. Запропоновано нову технологію по зберіганню коренеплодів. Як показали дослідження, препарат нешкідливий для людини й навколишнього середовища й дозволяє не тільки зберегти продукцію, але й продовжити строк її зберігання на 60-80 днів зі збереженням якості продукції.

The article contains information on methods and results of the experimental research of the waste utilization of the slaked lime when producing fine-grained calcium hydroxide to obtain an antiseptic for cultivating root crops before their planting. A technological diagram of the apparatus for antiseptic production is presented. A new method of keeping the root crops is proposed. The analysis made shows that the product is safe for humans and environment and allows not only to keep the products but to prolong their shelf life up to 60-80 days with keeping the product quality.

Нами в работах [1-2] рассмотрена система технико-технологического управления экологической безопасностью на территории предприятия – производителя гидроксида кальция, в которой одним из элементов управления рассматриваются условия исключения влияния источников опасности на окружающую среду путем их ликвидации. Это, в первую очередь, относится к переработке отвалов гашения извести на препараты многофункционального значения, которые используются в качестве антисептиков при хранении коренеплодов, известковых материалов для бытового потребления, мелиоранта для дискриминации радионуклидов в почвах, компонентов шпатлевок [3-6]. Основные требования к качеству указанных препаратов заключаются в следующем: отсутствие свободной извести ($C_a + MgO$) в составе препарата, т.е. присутствие этих соединений только в виде гидроксидов или карбонатов; отсутствие тяжелых металлов Pb , As и фтора (менее 0,001%); дисперсность менее 2000нм (<20мкм), влажность менее 5%; угол ответственного откоса $\leq 30^\circ$; для некоторых композиций допускается содержание хлоридов щелочных ($NaCl$) и/или щелочноземельных металлов ($CaCl_2$) не более 6%.

Средний химический состав отвалов гашения извести на территории производителя гидроксида кальция согласно [1,2] можно представить следующим образом (массовая доля компонентов в пересчете на сухое вещество, %):

$CaO_{общ} - 60 - 77,5$, $CaO_{акт} - 31 - 55$, $MgO - 1,5 - 1,1$, $R_2O_3 - 1,8 - 2$, $CO_2 - 16 - 23$, $SiO_2 + H_pHCl - 1,3 - 2$, $SO_4 - 0,2 - 0,6$, $H_2O_{своб} - 16 - 20$, F, Pb, As – отсутствуют (не обнаружены).

В данной работе приведены экспериментальные данные по методам переработки отвалов и применения переработанных отходов в качестве антисептика при хранении корнеплодов (картофеля, моркови).

Методика проведения экспериментальных исследований

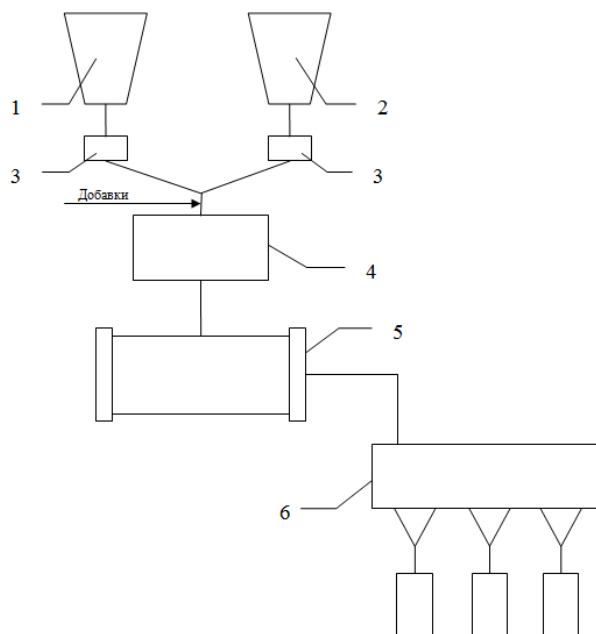


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема установки для наработки антисептика.

1 – расходный бункер извести; 2 – расходный бункер отходов; 3 – дозаторы; 4 – реактор-смеситель; 5 – мельница-активатор; 6 – упаковка.

В качестве основы использованы отвалы гашения извести с вышеотмеченным химическим составом. Фракционный состав отвалов был следующий: 10-20 мм – 20%, 2-10 мм – 65%, менее < 2мм – 15%. Переработка отходов осуществлялась на опытной установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 1.

Согласно технологической схеме (рис.1) в расходный бункер 2 подаются отвалы гашения извести, а в бункер 1 – известковая пыль, которая улавливается после шахтных печей и гидраторов при очистке газовых выбросов. Из бункеров 1, 2 посредством секторных дозаторов 3 в определенном соотношении компоненты дозируются в реактор-смеситель 4, туда же могут дозироваться добавки $NaCl$ и $CaCl_2$. В реакторе смесителе 4 происходит смешение компонентов и уменьшение влажности смеси до <5% за счет поглощения H_2O известковой пылью. После реактора-смесителя смесь поступает в мельницу-активатор 5, где происходит измельчение и активация реакционной смеси с получением развитой удельной поверхности частиц. Из активатора 5 полученный продукт подается в отделение упаковки, где смесь упаковывается в крафтмешки или клапанные контейнера.

В качестве мельницы-активатора были исследованы следующие аппараты: шаровая барабанная мельница с хордовым активатором, планетарная мельница с

рабочими телами в виде шаров и кубов и вакуумным отсосом продукта, молотковая мельница. Процесс измельчения и активации длился в течении 2,5 часов при цельном расходе энергии 30 кВт час на 1т продукта. Качество продукта после помола оценивалось по величине частиц (мкм), удельной поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$), скорости нейтрализации H_2SO_4 (г/с), время осаждения водной суспензии (концентрация 200 г/дм^3) до $\frac{1}{2}$ объема (мин), угла естественного откоса продукта (в градусах). Также определялся химсостав продукта. Методики определения качественных показателей соответствовали общепринятым методикам в содовой промышленности [7].

Расход антисептика при обработке корнеплодов подбирался эмпирически таким образом, чтобы каждый плод был покрыт налетом (тонким слоем) антисептика. Исходя из этого, средний расход антисептика составлял 20-25 кг на 1т корнеплодов. В качестве контрольных образцов были заложены корнеплоды без обработки антисептиком. Закладка осуществлялась в контейнеры, средняя масса корнеплодов в контейнере, в зависимости от их вида, составляла 300-500 кг.

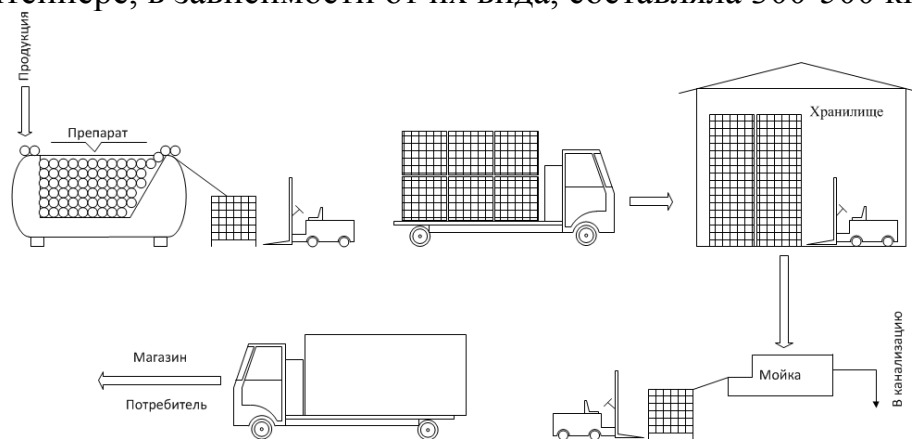


Рис. 2. Технологическая схема обработки корнеплодов антисептиком и закладка их на хранение

Длительность хранения была выбрана 180 дней с 30 ноября по 30 апреля с периодическим контролем через 30 дней. Хранение проводилось в стандартном хранилище при температурах $0 \div +3^\circ\text{C}$. Периодический контроль проводился следующим образом: из образцов испытываемых и контрольных отбирались равные части, которые визуально осматривались и поврежденные экземпляры (признаки гниения, зеленения, размягчения) откладывались в брак. Затем определялась масса поврежденных плодов и определялся процент повреждения. Здоровые корнеплоды подвергались санитарно-гигиеническим исследованиям СЭС г. Харькова по унифицированным методикам (определялись количество сахара, крахмала, каротина, проникновение компонентов антисептика внутрь образца и т.п.).

В процессе хранения по высоте слоя корнеплодов в контейнере, а также поперек слоя и у стенок контейнера устанавливались хромель-алюмелевые термопары с градуировочной шкалой $0 - 100^\circ\text{C}$ и контрольные ртутные термометры со шкалой $0 - 100^\circ\text{C}$. Интенсивность дыхания оценивалась по выделению CO_2 (мг/час). Для этого в центре контейнера и на четверть высоты контейнера от центра помещали зонды, через которые отсасывали воздух и пропускали его через си-

стему герметичных склянок, заполненных раствором $NaOH$. Кроме того определялась величина pH в отборочных образцах для диализа.

При определении величины pH положено в основу представление о влиянии окислительного потенциала на направленность биохимических реакций. Мерой окислительно-восстановительной способности растворов считают величину Eh , разность потенциалов, возникающих в платиновом электроде, полностью погруженном в испытываемый раствор, и на нормальном водородном электроде. Раствор с большим Eh окисляет раствор с меньшим Eh . Измерение основано на том, что электроны переходят с восстановителя на окислитель. Окисляющее вещество (восстановитель) теряет электроны, т.е. получает положительный заряд от окислительного Eh – живых тканей служит мерой направленности химизма дыхания и нарастание величины Eh свидетельствует о нарастании аэробных процессов и интенсивности дыхания. Для водных растворов величину Eh можно условно пересчитать на величину концентрации (давления) молекул водорода. Поэтому предпочитают давать величину не Eh , а величину логарифма, концентрации молекул (H_2) с обратным знаком. Эту величину выражают символом rH , аналогично величине активной кислотности – pH , с той разницей, что rH выражает концентрацию молекул (H_2) в атмосферах, а не ионов H в граммах $\left(rH = \frac{Eh}{0,029} + 2 \cdot pH \right)$. Внося антисептик можно изменять окислительный потен-

циал питательной среды. Методики определения температуры, опотевания, интенсивности дыхания и rH разработаны УНИИОБ, измерения проведены также сотрудниками этого института.

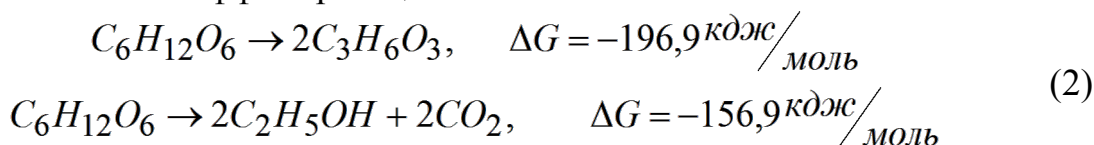
Как уже отмечалось, хранение корнеплодов в контейнерах осуществляется в плотном слое при прохождении (продувании) охлаждающего воздуха через слой контейнера и вдоль него (рис.2). В этих условиях потеря массы продукта, распределение температур в слое продукта обусловлены сопряженными процессами теплообмена, переноса влаги и выделения газов при протекании анаэробного процесса. Мощность тепловыделения и соответственно газовыделения (дыхания) зависят от температуры твердого компонента слоя T_T по экспоненциальному закону. Исходя из этого, T_T определялась по уравнению:

$$T_T = T_0 + T_a x \quad (1)$$

где T_0 – начальная температура слоя твердого материала, К; T_a – адиабатическая температура; x – степень деструкции органики на простые комплексы.

$$T_a = \frac{(+\Delta H) \cdot (C_0 - C)}{C_{p1T} \cdot p_T \cdot g},$$

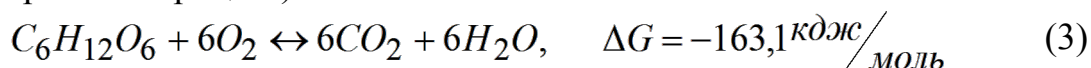
Где $+\Delta H$ – тепловой эффект реакций:



C, C_0 – концентрация разлагающихся веществ текущая и исходная;

$C_{p1}T$ – теплоемкость корнеплодов; ρT – плотность.

Кроме того, при продувании, вентиляции слоя интенсивно может протекать реакция (аэробный процесс):



Таким образом, при протекании реакций 2 и 3 выделяется значительное количество тепла. По данным [8] эффективность использования энергии т.е. энергии, которая аккумулируется в макроэргических связях АТФ) при гликолизе и гликогенолизе составляет 35-40%. Остальные 60-65% энергии рассеивается в виде тепла и идет на повышение температуры слоя T_T .

Исходя из вышеизложенного, константа скорости выделения газообразных продуктов (т.е. интенсивность дыхания) будет определяться выражением:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E/R}{T_0 + T_{ax}}\right) \quad (4)$$

Согласно [8] в этом уравнении энергия активации процессов (1), (2) может быть заменена на тепловой эффект ΔH .

При анализе процессов дыхания экспериментальные замеры сравнивались с расчетами по уравнениям (1 – 4).

Результаты экспериментальных исследований. В таблице 1 приведены результаты оценки качества продукта, получаемого в результате помола и активации в различных агрегатах.

Из данных, приведенных в таблице 1, следует, что только в двух агрегатах (мельница шаровая с хордовыми насадками и планетарная мельница) можно достичь требования к препарату по удельной поверхности, величине частиц и активности.

Из данных, приведенных в таблице 1, следует, что только в двух агрегатах (мельница шаровая с хордовыми насадками и планетарная мельница) можно достичь требований к препарату по удельной поверхности, величине частиц и активности. При этом присутствие в составе смеси $CaCl_2$ и $NaCl$ в соотношении 1/1 способствует повышению удельной поверхности и активности (скорость нейтрализации в H_2SO_4) препарата. Наилучшие показатели по величине удельной поверхности и активности достигнуты в планетарной мельнице с отсосом дисперсного продукта и последующим улавливанием в групповых циклонах и рукавном фильтре. Наихудшие показатели получены в молотковых мельницах. В общем, учитывая теоретические и практические основы по процессам измельчения в исследуемых агрегатах, такие результаты закономерны [9]. Основным результатом, по-видимому, есть то, что в ряде типовых помольных агрегатов можно достичь требуемую дисперсность препарата и его высокую активность, а также достаточно небольшой угол естественного откоса, что косвенно свидетельствует о достаточно высокой текучести препарата. Для обработки корнеплодов перед закладкой на хранение использовались препараты, отвечающие по дисперсности и активности требованиям, приведенным выше.

Таблица 1. Качественный состав продукта (антисептика)

Тип агрегата	Массовая доля основных компонентов, %									Дисперсность, мкм	Удельная поверхность, м ² /г	Скорость нейтрализации H_2SO_4 , г/с	Время осаждения водной суспензии по ½ объема, мин	Угол естественного откоса, град
	$CaO_{\text{св}}$	$CaO_{\text{акт}}$	CO_2	H_2O	$NaCl$	$CaCl_2 + NaCl$	свободная H_2O	F_2	$P_2 + A_2$					
Мельница шаровая с хордовыми активаторами	90,5 78,0	55,0 66,4	27,5 13,0	0,5 2,0	0,8 3,0	- 3,5	5 3,8	0,0 0,0	0,0 0,0	25,0 20,0	8,0 7,0	615 800	120 220	35 35
Планетарная мельница с вакуум отсосом	98,5 98,5	90,5 85,5	6,0 6,0	0,5 0,4	0,28 0,3	- 4,0	2,9 3,0	0,0 0,0	0,0 0,0	15,0 20,0	12,0 15,0	899 820	245 280	30,0 30,0
Молотковая мельница	78,8	66,4	13,0	2,0	3,0	-	6,0	0,0	0,0	40,0	3,5	533	90,0	35,0

На рис. 3,4 приведены средние результаты по изменению температуры слоя корнеплодов в процессе их хранения в течение 180 дней. На рис.3 показан характер изменения температуры в геометрическом центре слоя (центре контейнера). Из приведенных данных на рис.3 следует, что контрольные образцы картофеля и моркови дышат значительно более интенсивно, т.е. в контрольных образцах достаточно интенсивно протекают реакции (2,3).

Через 100 дней наблюдается некоторая стабилизация процесса на период 30-40 дней, а затем резкий подъем температуры до 30 – 40°C. Ближе к стенкам контейнера (рис. 4) у контрольных образцов температура долгий период 90 дней поддерживается на уровне температуры окружающей среды (воздуха), а затем постоянно возрастает до 4 – 6°C.

Оценка возможной максимальной температуры в центре слоя по (1) показала, что при протекании реакций (2,3) с учетом рассеивания энергии на 60% ожидаемая температура должна быть ~ 60°C. Более низкие показатели температуры в контрольных образцах, по-видимому, есть следствием вентиляции слоя и незавершенностью анаэробных процессов. На тех же рис. 3,4 приведены данные по изменению температуры слоя в контейнерах для корнеплодов, обработанных антисептиком. Как видно из приведенных данных, в этом случае температура в центре слоя поддерживается весь период на одном уровне 4 – 6°C. Это свидетельствует о равномерном дыхании и замедленном протекании реакций (2,3).

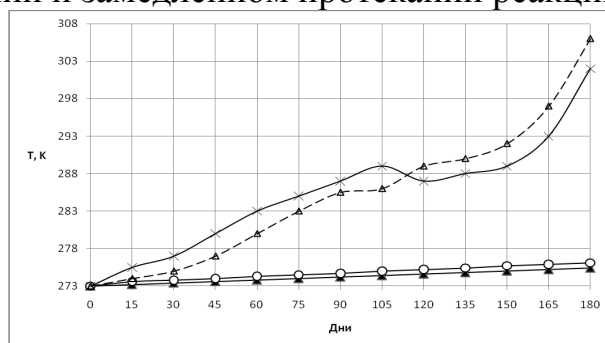


Рис. 3. Изменение температуры в центре контейнера (слоя) в процессе хранения. Высота слоя $H_{сл} = 1,5$ м, температура воздуха на высоте 1 м от пола + 2 ÷ +4°C; x, Δ – тем-

пература в контрольных образцах картофеля, моркови соответственно; ○, ▲ – температура в обработанных антисептиком картофеле, моркови соответственно.

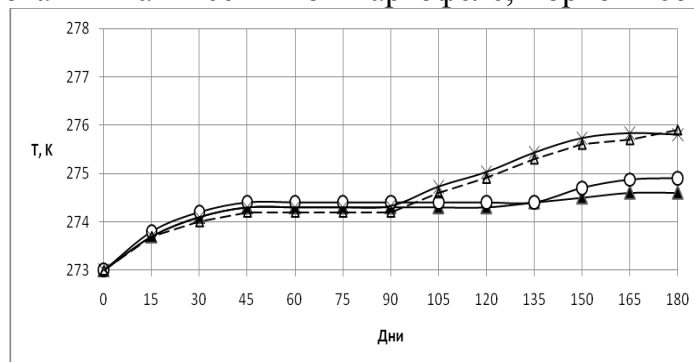


Рис. 4. Изменение температуры в слое контейнера при хранении на расстоянии 40 см от дна контейнера. Обозначения см. на рис.3.

На рис. 5 представлены результаты по изменению величины rH в процессе хранения корнеплодов и интенсивности выделения CO_2 .

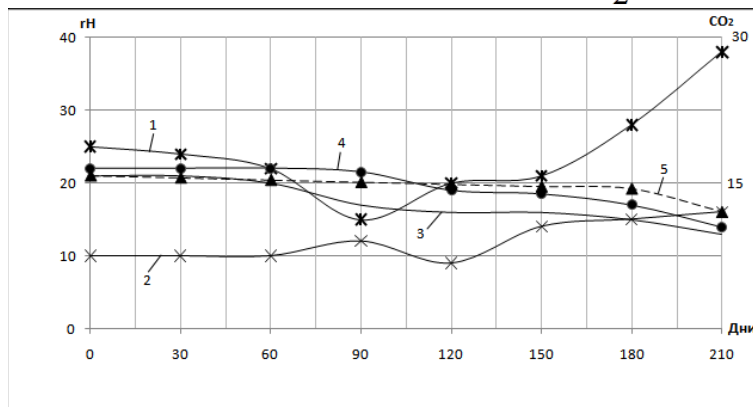


Рис. 5. Изменение величины rH и выделения CO_2 в процессе хранения. 1,2 – выделение CO_2 в слое картофеля 1 – контроль, 2 – обработанный, 3,4 – изменение rH в контрольных образцах картофеля и моркови соответственно; 5 – изменение rH в обработанных антисептиком образцах картофеля, моркови.

Вообще, при хранении плодоовощной продукции, по величине rH определяют период развития продукции [10].

Первый период характеризуется эмбриальным ростом, делением клеток и характеризуется повышенным значение rH , т.е. повышенной окислительной способностью. Вторым периодом характеризуется вытягиванием, энергичным ростом побегов в длину и наливу овощей. Увеличение кислотности вызывает, в свою очередь, усиленное набухание клеток их вытягивание, т.е. переход от эмбриональной стадии роста к росту растяжением. Усиленное выделение CO_2 , при этом – результат анаэробного сдвига дыхания и свидетельствует о падении окислительных процессов.

Третий период – период зрелости – отвечает прекращению роста в длину и переходу к окислительной деффеиринировке. Высокое значение rH обязано повышенной окислительной способности, понижением количества кислот и повышенным синтезом запасных веществ, в частности, сахаров. Важно отметить, что

зрелый и старческий возраст характеризуется переокислением. В этот период rH значительно больше, чем у молодых клеток.

Четвертый период дряхлости и распада (перезревание). Этот период связан с резким падением окислительной способности и накоплением продуктов брожения. Величина rH при этом резко снижается и значительно меньше, чем в период эмбриального роста.

Наши исследования показали (рис.5), что под влиянием антисептика четвертый период у корнеплодов наступает значительно позже, чем в контрольных образцах. Разница во времени достигает 60-65 дней (см.рис.5, кривые 2,5).

Кроме того очевидно, что второй период у контрольных образцов, когда наблюдается анаэробный сдвиг, наступает через 60 дней, при этом наблюдается интенсивное выделение CO_2 (см. рис. 5, кривая 1).

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о том, что обработанные антисептиком корнеплоды дышат значительно медленнее, что свидетельствует о задержке жизненных процессов. Последнее влияет на качество и сроки хранения продукции. В таблице 2 приведены данные о влиянии антисептика на убыль продукции при хранении.

Таблица 1. Влияние антисептика на убыль продукции при хранении

					Результаты контроля по месяцам. Массо- вая доля убыли, %									
					Картофель					Морковь				
					Индекс месяца									
					12	1	2	4	6	11	1	3	6	
Анти-септик 1)по- сле плане- тарной мель- ницы	0,2	0,02	0,05	3,9	5,6	0,01	0,1	1,1	6,2					
Тоже с 2)до- бавкой <i>CaCl₂</i> (4%)	0,2	0,02	0,02	0,1	1,5	0,07	0,05	1,1	5,5					
Анти-септик 3)по- сле шаро- вой ба- рабан- ной мель- ницы	1,5	0,5	0,62	6,8	9,5	0,4	0,2	5,0	7,0					

Контр- оль 4)без анти- септи- ка	10,5	13,5	14,0	35	50,5	1,1	3,5	19,0	55,0
---	------	------	------	----	------	-----	-----	------	------

Приведенные в таблице 2 данные по экспериментальному контролю за хранением корнеплодов в первую очередь коррелируются с данными, приведенными на рис.3-5, а также свидетельствуют о том, что срок хранения обработанной антисептиком продукции может быть продлен на 60-80 дней с сохранением высокого качества продукции.

Для примера на рис.6 приведены результаты визуального наблюдения за картофелем через 100 дней после закладки на хранение. Как следует из экспозиции рис.6 контрольные образцы картофеля подвержены признакам гниения, имеют мягкую структуру.

Исследования, проведенные СЭС г. Харькова показали, что компоненты состава не проникают во внутрь овощей, легко смываются водой и после мойки на продуктах отсутствуют даже следы компонентов состава. В обработанной активным агентом продукции (в здоровых овощах) концентрация полезных веществ (каротина, крахмала и др.) в процессе хранения практически не изменяются. Влияние антисептика изучалось также на всхожесть клубней картофеля после их хранения в течение 180-220 дней. Корнеплоды были высажены на опытном поле УНИИОВ по 50 клубней в каждом варианте в 4-х повторениях. Параллельно была посажена контрольная партия корнеплодов, не обработанная антисептиком. Из полученных данных следует, что всхожесть картофеля не ухудшалась, а в ряде случаев улучшалась. Урожайность картофеля не ухудшалась, а при применении в качестве активного агента состава 3 улучшилась значительно. Это видно из таблицы 3.

Таблица 2. Влияние антисептика на урожайность корнеплодов

Тип состава табл.1		Съем с повторений, кг				Среднее значение	
		1	2	3	4		
1	12,1	15,15		18,3		23,3	17,21
3	13,9	14,45		18,9		21,1	17,08
2	18,3	29,30		18,9		25,8	23,07
Контроль	13,6	15,7		10,3		17,7	14,3

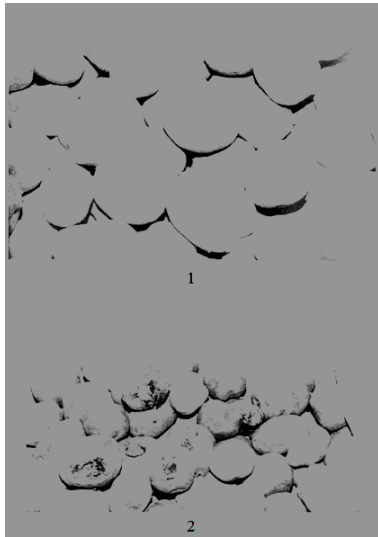


Рис. 6 – Результаты визуальных наблюдений за состоянием картофеля
1 – обработанный антисептиком; 2 – контрольные образцы

Повышение урожайности связано с тем, что составы активного агента приближаются к составу мелиоранта, который, как известно, повышает урожайность на кислых почвах.

Выводы.

1. Целенаправленная переработка отходов гашения извести в производстве высокодисперсного гидроксида кальция позволяет получить антисептик для обработки корнеплодов перед закладкой на хранение и предложить новую технологию хранения корнеплодов.

Исследования по применению новой технологии хранения корнеплодов показали, что препарат безвреден для человека и окружающей среды и прекрасно работает, позволяя не только сохранить продукцию, но и продлить срок хранения на 60-80 дней с сохранением качества продукции.

2. Предложенная технология хранения проста, может легко применяться для многотоннажной обработки продукции, препарат доступен и дешев.

Список литературы: 1. П.В.Шапорев, Д.В.Боглаенко. Производство гидроксида кальция в аспекте снижения техногенного воздействия на окружающую среду.// Химия и технология производств основной химической промышленности. Труды НИОХИМ, Харьков 2007, т.LXXV, с.167-172 2. Карзун Е.Г., Боглаенко Д.В., Шапорев В.П., Шапорев П.В. Исследование процесса смачивания извести водой перед ее подачей в гидратор в производстве высокодисперсного гидроксида кальция или «пушонки»//Вост.-Европейский журнал передовых технологий. Харьков. Технологический центр 2007 1/3 (25) с.41-46 3. Кансо В.Х., Лопухина О.А., Шапорев В.П., Шапорев П.В. Промышленные кальцийсодержащие твердые отходы, перспективы переработки// Вост.-Европейский журнал передовых технологий. Харьков. Технологический центр 2006 1/2 (19), с.156-163 4. Манейло Ю.А., Моисеев В.Ф., Шапорев П.В. Сухие строительные шпатлевки, к вопросу о рецептуре и технологии производства// Вост.-Европейский журнал передовых технологий. Харьков. Технологический центр 2006 6/1 (24), с.23-28 5. Шапорев В.П., Ткач Г.А., Хитрова И.В., Погорелов Ю.И. АС 280206 СССР не публикуется. Заяв.3181221. 25.09.87, зарегистрир. 1.08.1988 6. Шапорев В.П., Ткач Г.А., Хитрова И.В. и др. АС 280207 СССР не публикуется заяв.3181222 25.0987, зарегестр. 1.08.1988 7. ГОСТ 5100-85 Сода кальцинированная техническая (технические условия) 8. Кучеренко Н.Е., Бабенюк Ю.Д., Васильев А.Н. и др. БИО-ХИМИЯ – К.,ВШ Изд-во при Киев.университете, 1988 – 432 с. 9. Сидоренко П.М. Измельчение в химической промышленности. Изд.2-е, перераб – М., Химия, 1977 10. Минин И.М. Хранение овощей и плодов. М., изд. Сельхоз.1938, 200с.

Поступила в редколлегию 24.03.2010

УДК 664.3:547

А.П. МЕЛЬНИК, докт. техн. наук, проф., НТУ “ХПІ”, г. Харьков
В.Ю. ПАПЧЕНКО, м.н.с., НТУ “ХПІ”, г. Харьков

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРОДУКТІВ РЕАКЦІЇ АМІДУВАННЯ АЦИЛГЛІЦЕРИНІВ ДІЕТАНОЛАМІНОМ